

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-158620
(P2001-158620A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B 4 G 0 3 1
C 0 4 B 35/44		C 0 4 B 35/44	4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-279866(P2000-279866)
(22)出願日 平成12年9月14日(2000.9.14)
(31)優先権主張番号 特願平11-265360
(32)優先日 平成11年9月20日(1999.9.20)
(33)優先権主張国 日本(JP)

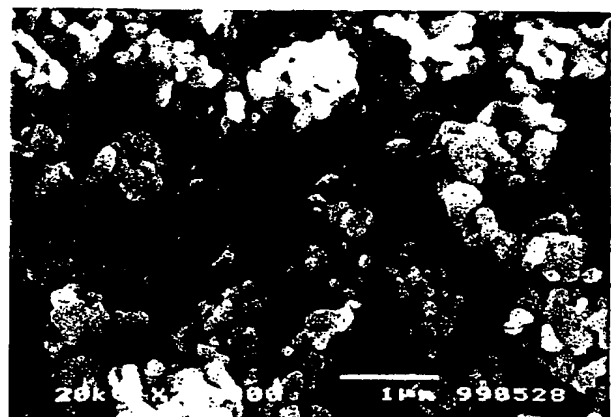
(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者 小岩井 孝二
福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(74)代理人 100062823
弁理士 山本 亮一 (外3名)
Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA07 AA08 AA29
AA30 BA15 CA02 CA03
4G076 AA02 AB02 AB21 BA38 BC02
BF02 CA02 CA04 CA10 CA26
CA29 DA02 DA11

(54)【発明の名称】 希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末、その製造方法および該粉末を用いた焼結体

(57)【要約】

【課題】 焼結性、分散性に優れ、粒度のそろった希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を提供する。

【解決手段】 希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末は、比表面積が $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、平均粒径 D_{50} が $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、粒度分布の90%粒径(D_{90})と10%粒径(D_{10})との差が $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、一次粒子の形は丸みを帯びた粒子で、これらが単独もしくは2個以上連なった形状からなる粒子である。結晶子の大きさが $600\text{ }\text{\AA}$ 以下であることが好ましい。また、Rが $A_{1-x}B_x$ の組成からなり、AはY、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択された一種又は二種以上、BはYを含む希土類元素から選択された一種または二種以上、但し、AとBとは相互に同一のものを含まない、Xは原子比を表し $0\sim 0.2$ であることを特徴とする。さらに、Mg、Si、Caの化合物のうち少なくとも1種以上を合計で $10\sim 10000\text{ ppm}$ 含有する希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末であることが好ましい。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、平均粒径 D_{50} が $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であって、粒度分布の90%粒径(D_{90})と10%粒径(D_{10})との差が $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末。

【請求項2】 一次粒子の形が丸みを帯びた粒子で、これらが単独もしくは2個以上連なった形状からなる粒子で構成される請求項1に記載の希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末。

【請求項3】 結晶子の大きさが $600\text{ }\text{\AA}$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末。

【請求項4】 $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成式で表される希土類・アルミニウム・ガーネットであって、Rが A_{1-x}B_x の組成からなり、AはY、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択された一種又は二種以上、BはYを含む希土類元素から選択された一種または二種以上、但し、AとBとは相互に同一のものを含まない、Xは原子比を表し $0\sim 0.2$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末。

【請求項5】 Mg、Si、Caの化合物のうち少なくとも1種以上を合計で $10\sim 10000\text{ ppm}$ 含有する請求項1～4のいずれかに記載の希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載された希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を用いた焼結体。

【請求項7】 比表面積が $20\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナを希土類硫酸塩水溶液に懸濁させ、沈殿剤を加えて希土類元素をアルミナ表面にコーティングし、濾過、洗浄後、焼成することからなる希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性、充填性、焼結性に優れ、焼結体合成用原料として有用な希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】希土類・アルミニウム・ガーネット粉末は、透光性セラミックス原料として用いられるほか、他のセラミックス粉体と混合して焼結体の焼結助剤として用いられている。これら粉末の製造方法としては、イトリウムとアルミナの混合粉をか焼する方法（固体混合法）や、イトリウムとアルミニウムの硫酸塩の水溶液から得られた沈殿をか焼する方法（液相法）が報告されている。

【0003】イトリウムとアルミナを固体混合の後、こ

れをか焼する方法では、得られる粉体の粒径が大きいものとなり、ガーネット相へと相を変化させるためには、液相法によって得られた粉体よりも高温で焼する必要がある。このため、結晶成長が促進されて結晶子が大きくなり、粒径も大きくなりやすく、比表面積も小さくなる。この方法による粉末は焼結性が低く、緻密な焼結体を得にくい。ボールミル等の機械的粉碎により粒径を小さくしても、元々の結晶子が大きいので焼結性はあまり向上せず、ボールの破片等の混入等によって純度が低下する弊害が生ずる場合がある。

【0004】イトリウム、アルミニウムの硫酸塩の水溶液より共沈させる方法では、粒径を小さくするために、沈殿生成時の溶液の濃度を薄くする必要があり、生産性が高くない。さらに、か焼の際に粒子が成長して比表面積が小さくなり、焼結性も高くない。したがって、従来の粉末は粒径が大きく、不揃いで焼結性が良くないために、焼結体の密度を高くするためには、HIPやホットプレスなどの処理が必要となり、高価な設備が必要で、生産性も高くなかった。また、粒度分布に幅があつて、他の粉体への分散性も不十分であつた。粉碎による場合には、不純物の混入等の問題もあつた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような欠点を解決しようとするもので、焼結性、分散性に優れ、粒度のそろった希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末は、比表面積が $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、平均粒径 D_{50} が $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、粒度分布の90%粒径(D_{90})と10%粒径(D_{10})との差が $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。一次粒子の形は丸みを帯びた粒子で、これらが単独もしくは2個以上連なった形状からなる粒子である。結晶子の大きさが $600\text{ }\text{\AA}$ 以下であることが好ましい。また、本発明は、 $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成式で表される希土類・アルミニウム・ガーネットであつて、Rが A_{1-x}B_x の組成からなり、AはY、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択された一種又は二種以上、BはYを含む希土類元素から選択された一種または二種以上、但し、AとBとは相互に同一のものを含まない、Xは原子比を表し $0\sim 0.2$ であることを特徴とする。さらに、Mg、Si、Caの化合物のうち少なくとも1種以上を合計で $10\sim 10000\text{ ppm}$ 含有する希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末であることが好ましい。また、本発明は、上記希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を用いた焼結体である。比表面積が $20\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナを希土類硫酸塩水溶液に懸濁させ、沈殿剤を加えて希土類元素をアルミナ表面にコーティングし、濾過、洗浄後、焼成することにより、希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を製造す

る。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者は、一次粒子の形状を丸くし、粒径を小さく、粒度分布をシャープにすることで分散性、充填性を向上させ、比表面積が大きくなり、結晶子を小さくすることで焼結活性を高めることができ、そのような粉体を用いることにより、温和な条件で焼結させる事ができることを見出した。即ち、本発明のガーネット微粉末は、形状が丸みを帯びており、結晶子はX線回折法によって測定したデータをWilson法によって解析され、結晶子の大きさが600Å以下、平均粒径が1.8μm以下で、比表面積が3.5m²/g以上であるとするとともに、粒度分布の90%粒径(D₉₀)と10%粒径(D₁₀)との差が10.0μm以下であって粒径がそろっており、充填性に優れ、表面エネルギーが大きいために焼結活性が高い。ここで、丸みを帯びた形状とは、構成粒子が円もしくは楕円の複合形状からなり、頂点を有する角がないことを意味するものである。

【0008】緻密な焼結体を作る場合、その焼結前の成形体の密度を大きくする必要があるが、密度の大きい成形体を得るには、一般的に、粒度が小さく、かつ粒度分布の幅の狭い粉末が必要である。平均粒径D₅₀を1.8μm以下とするのは、平均粒径がこれ以上大きいと充填性が悪く、隙間の大きいものとなるからである。平均粒径が小さくなると粒子の凝集により充填性が悪くなる。好ましくは0.2～1.8μmの範囲である。粒子は単独で独立していることが好ましいが、図1に示す程度に連なっている、すなわち、粒子の接点における形態が垂鈴状のくびれ部分を有していれば、短時間のボールミル等による粉砕処理によって容易に分割し得るので、特に問題とはならない。

【0009】粒度分布の90%粒径(D₉₀)と10%粒径(D₁₀)との差が10.0μm以下とするのは、粒度分布に幅があると充填に斑ができて、充填度が悪く、隙間の多い成形体となるからである。一般に、ガーネット相を得るために焼した後の粉末は、高温履歴を有するため、比表面積が小さくなり、それによって表面エネルギーが小さくなり、焼結性が悪くなる。比表面積を3.5m²/g以上とするのは、比表面積がこれより小さいと表面エネルギーが小さく、焼結性が極度に低下するからである。比表面積が大きくなると、嵩密度が小さくなって成形が困難となるので、好ましくは3.5～25m²/gの範囲とするとよい。

【0010】機械的粉砕によって粒径を小さくし、比表面積を大きくすることもできるが、その際には結晶内にひずみが生じ、焼結性を低下させる原因となり、あまり好ましくはない。また、ボールミルによる処理時にはボール破片の混入があるなど、このような機械的処理では不純物混入による純度低下の原因ともなる。微粒子を構成する結晶子の大きさは、600Å以下であることが望

ましい。結晶子の大きさを600Å以下とするのは、これより大きいと焼結性が低下するほか、結晶に歪がなく、分散性の良い、粒径の小さい粉末を得るのが困難になるからである。結晶子の大きさは、原料となるアルミナの結晶子の大きさ、沈殿の形状、粒子径、か焼温度により、調整することができる。

【0011】微粒子（一次粒子）は、微細な単結晶（結晶子）の集合によって構成される粒子で、形状としては、プレス成形などにより緻密な成形体を得るために、表面に角のない丸みをもった構造、球状又は擬球状が好ましい。微粒子表面に角があると充填の際に粒子間の角が引っ掛かって、滑りが悪くなるためである。微粒子の形状は、当初の核になるアルミナの形状で基本的に規定される。希土類・アルミニウム・ガーネットを生成する希土類元素としては、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luがあり、これら希土類の一種もしくは二種以上の混合物であればガーネット相が安定相として存在する。しかし、これらの元素の一部を他の3A族元素（Yを含む希土類元素）で少量置換してもガーネット相が得られる。置換する3A族元素の置換度は、ガーネットを生成する上記の希土類元素の20モル%以下とする。これ以上置換度を大きくすると、ガーネット相を生成することができなくなる。なお、請求項4におけるA_{1-x}B_xにおいて、A・Bが二種以上である場合には、合計量でXないし1-Xを考える。

【0012】本発明による微粉末は、以下の方法によって製造される。用いるアルミナ、希土類塩を上記組成になるように配合し、まず、希土類硫酸塩水溶液にアルミナを懸濁させる。アルミナの結晶相は問わないが、好ましくは、粒子径が小さく、比表面積の大きいガンマアルミナを用いる。硝酸塩、塩酸塩等の希土類硫酸塩水溶液にアルミナを懸濁させた溶液に、希土類に対する沈殿剤を加え、アルミナに希土類のコーティングを形成させる。沈殿剤としては、R（Yを含む希土類元素）と反応して水に不溶性の沈殿を生成する沈殿剤、例えばアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、磷酸、尿素、であれば良く、好ましくは尿素的分解を利用した均一沈殿法を行なう。尿素的分解を利用した均一沈殿法は、尿素をRのモル数の6～20倍量、好ましくは8～16倍量用い、70～100℃×2～12時間、好ましくは80～100℃×2～6時間、加熱して行う。生じた希土類アルミニウム複合酸化物の沈殿を濾過、洗浄した後、800～1500℃×1～8時間、好ましくは1000～1450℃×2～6時間で焼成（か焼）することによって、単一相からなるガーネット構造を有する微粉末を得ることができる。得られる希土類アルミニウム複合酸化物の粒度、また、か焼して得られる本発明のガーネット微粉末の粒度は、粒度分布と共に、用いるアルミナの粒度および粒度分布に大きく依存する。また、結晶子の大きさは、高温に曝すほど大きくなるの

で、ガーネット相前駆体の複合酸化物の粒径が小さいこと、結晶子が成長しにくい構造であることが重要である。

【0013】したがって、アルミナとしては、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、粒度分布がシャープであるものを用いるのが好ましく、さらには、沈殿生成後の濾過のしやすさから、比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。懸濁させるアルミナ粒子は、もともと結晶子の小さい微粒子であり、沈殿剤を加えた後に希土類のコーティングが施されている。この方法によって得られたガーネット組成の沈殿は、か焼の際に微小なアルミナを骨格として粒子が成長するために、粒子の凝集が妨げられ、単一相にすべく高温でか焼しても、比表面積が大きく、成形後の焼結を容易にするのに重要な表面エネルギーを大きく保つことができる。

【0014】本発明においては、該微粒子を焼結するのに、 Mg 、 Si 、 Ca の化合物が助剤として有効に作用する。助剤を含有させる場合、沈殿を生成せしめる工程からか焼する工程の前までに助剤を導入し、か焼することにより、粉体粒子に助剤を含有、拡散させることができる。添加時の形態としては、酸化物、ハロゲン化物

(フッ化物、塩化物)や、硝酸塩、酢酸塩などの塩等が挙げられる。それらの添加方法としては、ボールミル等によってか焼用の原料粉末と混合させる方法と、沈殿用の溶液に添加して、当初より粉末に含有させておく方法がある。

【0015】ボールミル等によって混合する方法では、比重差、凝集性の違いなどにより、均一に混合するのが困難となる場合があり、混合に数時間を要する場合がある。一方、当初より粉末に含有されている場合、その粉末を焼結させるだけでよく、作業性が向上する利点がある。助剤の添加量は、 $10\sim 10000\text{ ppm}$ 、好ましくは $50\sim 5000\text{ ppm}$ の範囲で微粉末に導入することが好ましい。この添加量の数値を外れると、少ない場

合には該助剤が全体に分布せず効果が薄れる傾向が顕著になり、多い場合には目的とする相以外の化合物を生成させることがあるので、共に好ましくない。さらに、本発明では、上記希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を成形加工し、焼結して焼結体を得ることができる。焼結温度は、所望の焼結体となるように温度と時間を選ぶが、例えば $1500\sim 1850^\circ\text{C}\times 2\sim 10$ 時間、好ましくは $1600\sim 1800^\circ\text{C}\times 2\sim 6$ 時間で焼結させるとよい。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】純度 99.99% 、比表面積 $145\text{ m}^2/\text{g}$ であるガンマアルミナ 25.5 g (0.25 mol)を、純度 99.99% の 0.03 mol /リットルの硝酸イットリウム溶液 10 リットル に懸濁した。これに尿素 144 g を加えて、 $80^\circ\text{C}\times 120\text{ 分}$ に加熱することにより、アルミナ表面にイットリウム塩基性炭酸塩が付着した沈殿を得た。これを濾過、洗浄し、乾燥させた後、 $1250^\circ\text{C}\times 6\text{ 時間}$ 大気雰囲気中でか焼して 56.5 g のイットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG) 粉末を得た。

【0017】この粉末は、日機装 (株) 製マイクロトラックSPA型 (商品名) を用いて測定したところ、表1に示す粒度分布を持ち、比表面積は $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、一次粒子は、図1の顕微鏡写真で示すとおり、角のない丸みを帯びた形状をしていた。X線回折法によって測定したところ、YAG単相であることが分かった。Wilson法を用いて結晶子の大きさを計算したところ、 546 \AA であった。比表面積は、(株) 島津製作所製フローソープ2300型 (商品名) を用いて測定した。なお、以下に述べる実施例・比較例における粒子の性状を併せて表1に示す。

【0018】

【表1】

【表1】実施例・比較例の粒子の性状

	粒度 (μm)				比表面積 (m^2/g)	結晶 (\AA)	焼結密度 理論比 (%)
	D_{50}	D_{10}	D_{90}	$D_{90}-D_{10}$			
実施例1	1.13	0.42	3.44	3.02	5.1	546	99.4
実施例2	0.96	0.36	3.27	2.91	3.7	535	99.5
実施例3	1.50	0.43	6.93	6.50	4.5	541	99.3
実施例4	1.29	0.42	3.62	3.20	7.2	549	99.2
実施例5	1.12	0.42	3.22	2.28	5.3	572	100
比較例1	5.71	1.95	10.37	8.42	3.1	547	86.8
比較例2	8.68	0.90	43.54	42.64	1.0	656	76.8

【0019】この粉体に水溶性セルロースエーテル (信越化学工業 (株) 製品名: メトロース) を $1\text{ 重量}\%$ 混合し、 98.07 MPa ($1000\text{ kgf}/\text{cm}^2$) の圧力で金型プレスによって成形体を作成し、大気雰囲気中で $1650^\circ\text{C}\times 2\text{ 時間}$ の条件で焼結させたところ、YAGの理論密度 $4.55\text{ g}/\text{cm}^3$ の 99.4% まで焼結しており、透光性を有していた。

【0020】【実施例2】希土類としてYbを用いるほ

かは、実施例1と同様にして、Yb:Al=3:5 (モル比) となる沈殿を合成し、イッテルビウム・アルミニウム・ガーネットを製造した。焼結性 (焼結密度) においても実施例1のYAGと同等の結果が得られた。

【0021】【実施例3】希土類としてErを用いる場合は、実施例1と同様にして、Er:Al=3:5 (モル比) となる沈殿を合成し、エルビウム・アルミニウム・ガーネットを製造した。焼結性においても実施例1の

YAGと同等の結果が得られた。

【0022】【実施例4】希土類としてYおよびNdをY:Nd=14:1(モル比)、A=Y、B=Nd、3X=0.2となるように用いるほかは、実施例1と同様に $Y_{2.8}Nd_{0.2}Al_5O_{12}$ の組成式で表される、ネオジムをドープしたイットリウム・アルミニウム・ガーネットを製造した。焼結性においても実施例1のYAGと同等の結果が得られた。

【0023】【実施例5】実施例1で得られたYAG粉末に、か焼前に焼結助剤としてCaOを100ppm添加した。この粉末を実施例1と同様にして焼結させたところ、1650℃での焼結後の焼結体密度は、理論密度の100%に達した。

【0024】【比較例1】YAG組成になるように、濃度0.06モル/リットルの硝酸イットリウム水溶液5リットルと、濃度0.05モル/リットルの硫酸アルミニウム水溶液5リットルとを混合し、尿素384gを加えて、80℃×2時間加熱し、アルミニウムとイットリウムの共沈殿物を生成させ、濾過、洗浄し、乾燥させた後、1250℃大気雰囲気中でか焼して、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)粉末を得た。この粉末を実施例1の方法と同様に測定したところ、表1のような物性であり、粒径が大きく、粒度分布の幅も大きいことが分かった。また、一次粒子は、図2の顕微鏡写真で示すとおり、角の多い形状をしていた。この粉末に水溶性セルロースエーテル(前出)を1重量%混合し、98.07MPa(1000kgf/cm²)の圧力で金型プレスによって成形体を作製し、大気雰囲気中で1650℃の条件で焼結させたところ、YAGの理論密度の86.8%までしか焼結密度があがらなかった。

【0025】【比較例2】純度99.99%のアルミナ(平均粒度0.32μm、比表面積12.1m²/g)

およびイットリア(平均粒度1.1μm、比表面積30.6m²/g)をYAG組成になるように合計100g秤量し、100ミリリットルのイソプロピルアルコールを加え、200gのアルミナボールを用いたボールミルによって混合し、これを乾燥し、1500℃でか焼した。粒度分布を測定したところ、非常に粒度のばらつきが大きい粉末であることが分かった。

【0026】X線回折法によって測定したところ、YAG相のほか、ペロブスカイト相および原料粉末の相が混在しており、1500℃まで温度を上げて、か焼が十分でないことが分かった。また、Wilson法を用いて結晶子の大きさを計算したところ、656Åであった。この粉を実施例1と同様にして焼結させたところ、1650℃での焼結後の焼結体密度は76.8%までしかあがらなかった。

【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、比表面積が3.5m²/g以上で、平均粒径D₅₀が1.8μm以下であって、90%粒径(D₉₀)と10%粒径

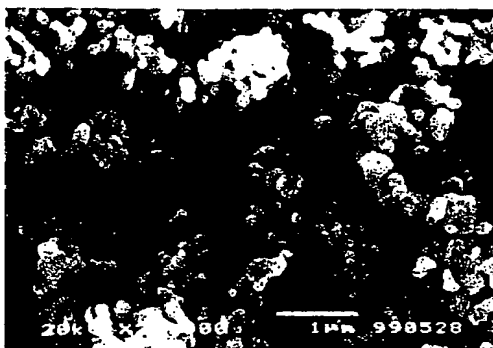
(D₁₀)の差が10.0μm以下であるような粒度分布の狭い、一次粒子の形が丸みを帯びた希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末は、生産性が高く、充填性に優れ、また単相であり、焼結活性が高い。そのため、この希土類・アルミニウム・ガーネット微粉末を用いて成形し、焼結すれば、温和な条件で焼結密度の高い焼結体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

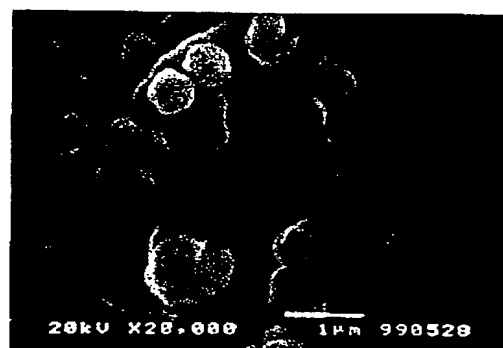
【図1】は、本発明の実施例1で得られたYAGの粒子状態を示す顕微鏡組織写真である。

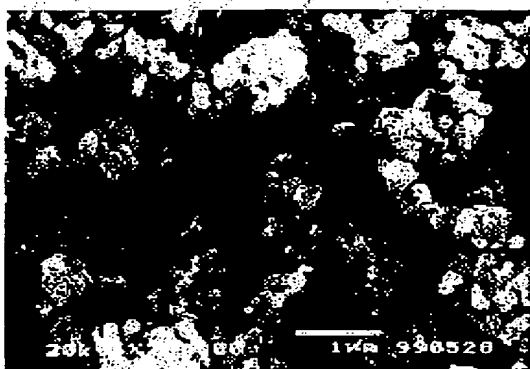
【図2】は、比較例1で得られたYAGの粒子状態を示す顕微鏡組織写真である。

【図1】



【図2】





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-158620
 (43)Date of publication of 12.06.2001
 application :

(51)Int.CI. C01F 17/00
 C04B 35/44

(21)Application number : 2000-279866 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 14.09.2000 (72)Inventor : KOIWA KOJI

(30)Priority

Priority number : 112653 Priority date : 20.09.1999 Priority country : JP

(54) RARE EARTH-ALUMINUM-GARNET FINE POWDER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND SINTERED COMPACT USING THE SAME POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rare earth-aluminum-garnet fine powder excellent in sinterability and dispersibility and having a uniform particle size.

SOLUTION: This rare earth-aluminum-garnet fine powder is particles having ≥ 3.5 m²/g specific surface area, ≤ 1.8 μ m average particle diameter D50, ≤ 10.0 μ m difference between a 90% particle diameter (D90) and a 10% particle diameter (D10) of the particle size distribution and a rounded shape of primary particles and comprising a shape in which the particles are alone or two or more are connected. The size of crystallites is preferably ≤ 600 \AA . The rare earth-aluminum-garnet fine powder is characterized as the rare earth-aluminum-garnet represented by a compositional formula of R₃Al₅O₁₂ in which R comprises a composition of Al-XBx; A is one or more kinds selected from Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu; B is one or more kinds selected from rare earth elements containing Y, with the proviso that A and B do not contain mutually the same elements; X denotes an atomic ratio and 0-0.2. Furthermore, the rare earth-aluminum-garnet fine powder is preferably the one containing at least one or more kinds of compounds of Mg, Si and Ca in the total amount of 10-10,000 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for
application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Rare earth and aluminum garnet impalpable powder whose mean particle diameter D50 specific surface area is 1.8 micrometers or less above 3.5m²/g and whose difference of 90% particle size (D90) of particle size distribution and 10% particle size (D10) is 10.0 micrometers or less.

[Claim 2] Rare earth and aluminum garnet impalpable powder according to claim 1 by which these are constituted from roundish [wore the form of a primary particle] by independent or the particle which consists of a configuration which stood in a row two or more pieces.

[Claim 3] Rare earth and aluminum garnet impalpable powder according to claim 1 or 2 characterized by the magnitude of microcrystal being 600A or less.

[Claim 4] They are the rare earth and the aluminum garnet expressed with the empirical formula of R₃aluminum 5O₁₂. R consists of a presentation of Al-XBX. A Y, Dy, Ho, Er, Tm, A kind chosen from Yb and Lu or two sorts or more, a kind chosen from the rare earth elements in which B contains Y, or two sorts or more, However, for A and B, X which does not contain the same thing mutually is the rare earth and aluminum garnet impalpable powder according to claim 1 to 3 which expresses an atomic ratio and is characterized by being 0-0.2.

[Claim 5] Rare earth and aluminum garnet impalpable powder according to claim 1 to 4 which contains at least one or more 10-10000 ppm sorts in the compound of Mg, Si, and calcium in total.

[Claim 6] The sintered compact using the rare earth and aluminum garnet impalpable powder indicated by either of claims 1-5.

[Claim 7] The manufacture approach of rare earth and aluminum garnet impalpable powder that specific surface area makes a rare earth mineral-acid salt water solution suspend the alumina which is 20-300m²/g, adds a precipitant, coats an alumina front face with rare earth elements, and consists of calcinating after filtration and washing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in dispersibility, restoration nature, and a degree of sintering, and relates to rare earth and aluminum garnet impalpable powder useful as a raw material for sintered compact composition, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used as a translucent ceramics raw material, and also it mixes with other ceramic fine particles, and rare earth and aluminum garnet powder are used as sintering acid of a sintered compact. As the manufacture approach of these powder, the approach (solids-mixing method) of calcining the mixed powder of yttria and an alumina, and the method (liquid phase process) of calcining the precipitate obtained from the water solution of the mineral-acid salt of an yttrium and aluminum are reported.

[0003] In order to become what has a large particle size of the fine particles obtained by the approach of calcining this after solids mixing about yttria and an alumina and to change a phase to a garnet phase, it is necessary to calcine at an elevated temperature rather than the fine particles obtained by the liquid phase process. For this reason, crystal growth is promoted, microcrystal becomes large, particle size also tends to become large, and specific surface area also becomes small. The powder by this approach has a low degree of sintering, and cannot obtain a precise sintered compact easily. Even if it makes particle size small by mechanical grinding of a ball mill etc., since microcrystal from the first is large, a degree of sintering may seldom improve but the evil to which purity falls by mixing of the fragment of a ball etc. may produce it.

[0004] In order to make particle size small by the approach of making it coprecipitate from the water solution of an yttrium and the mineral-acid salt of aluminum, it is necessary to make concentration of the solution of a precipitate generate time thin, and productivity is not high. Furthermore, in the case of calcining, a particle grows, specific surface area becomes small and a degree of sintering does not become high, either. Therefore, since the degree of sintering is not good, in order to make the consistency of a sintered compact high, processing of HIP, a hotpress, etc. was needed, the conventional powder needed the expensive facility and productivity was not high [the powder / particle size is large, and / it is irregular, and], either. Moreover, width of face was in particle size distribution, and the dispersibility to other fine particles was also inadequate. When based on grinding, there were also problems, such as mixing of an impurity.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention tends to solve such a fault, is excellent in a degree of sintering and dispersibility, and makes it a technical problem to offer the rare earth and aluminum garnet impalpable powder to which grain size was equal.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Specific surface area is more than 3.5m²/g, and mean particle diameter D50 is [the difference of 1.8 micrometers or less, 90% particle size (D90) of particle size

distribution, and 10% particle size (D10) of the rare earth and aluminum garnet impalpable powder of this invention] 10.0 micrometers or less. The form of a primary particle is roundish [wore] and is that these are independent or a particle which consists of a configuration which stood in a row two or more pieces. It is desirable that the magnitude of microcrystal is 600A or less. Moreover, this inventions are the rare earth and an aluminum garnet expressed with the empirical formula of $R_3\text{Aluminum } 50\text{I}2$. R consists of a presentation of Al-XBX. A Y, Dy, Ho, Er, Tm, X to which a kind chosen from Yb and Lu or two sorts or more, a kind chosen from the rare earth elements in which B contains Y or two sorts or more, however A and B do not contain the same thing mutually expresses an atomic ratio, and it is characterized by being 0-0.2. Furthermore, it is desirable that they are the rare earth and aluminum garnet impalpable powder which contains at least one or more 10-10000 ppm sorts in the compound of Mg, Si, and calcium in total. Moreover, this invention is the sintered compact which used the above-mentioned rare earth and aluminum garnet impalpable powder. Rare earth and aluminum garnet impalpable powder are manufactured by making a rare earth mineral-acid salt water solution suspend the alumina whose specific surface area is 20-300m²/g, adding a precipitant, coating an alumina front face with rare earth elements, and calcinating them after filtration and washing.

[0007]

[Embodiment of the Invention] this invention person made the configuration of a primary particle round, was small in particle size, and found out that it could be made to sinter on mild conditions by raising dispersibility and restoration nature by making particle size distribution into Sharp, and specific surface area's becoming large, being able to raise sintering activity by making microcrystal small, and using such fine particles. It is analyzed by law, and the magnitude of microcrystal is 600A or less, and mean particle diameter is 1.8 micrometers or less. namely, the data which, as for the garnet impalpable powder of this invention, the configuration is roundish, and measured microcrystal with the X-ray diffraction method -- Wilson -- while specific surface area is more than 3.5m²/g, the difference of 90% particle size (D90) and 10% particle size (D10) of particle size distribution is 10.0 micrometers or less, particle size has gathered, and it excels in restoration nature, and since surface energy is large, sintering activity is high. Here, roundish [wore] means that a constituent particle consists of a compound configuration of a circle or an ellipse, and there is no angle which has top-most vertices.

[0008] when making a precise sintered compact, it is necessary to enlarge the consistency of the Plastic solid before the sintering but, and in order to acquire a Plastic solid with a large consistency, generally powder with the narrow width of face of particle size distribution with a small and grain size is required. It is because restoration nature will be bad and will become the large thing of a clearance, if setting mean particle diameter D50 to 1.8 micrometers or less has mean particle diameter larger than this. Restoration nature worsens by condensation of the grain child to whom mean particle diameter becomes small. It is the range of 0.2-1.8 micrometers preferably. Although it is desirable that it has been independent independently as for a particle, since the grinding processing by a short-time ball mill etc. can divide easily if the gestalt in the point of contact of a particle has a part for a dumbbell-like neck even if it stands in a row in extent shown in drawing 1 namely, it does not become especially a problem.

[0009] The difference of 90% particle size (D90) and 10% particle size (D10) of particle size distribution may be 10.0 micrometers or less because spots are made to restoration, and whenever [restoration] will be bad and will serve as a Plastic solid with many clearances, if width of face is in particle size distribution. Since the powder after calcining generally in order to obtain a garnet phase has elevated-temperature hysteresis, specific surface area becomes small, by it,

surface energy becomes small and a degree of sintering worsens. When carrying out specific surface area to more than $3.5\text{m}^2/\text{g}$ has a specific surface area smaller than this, surface energy is small, and it is because a degree of sintering falls to the degree of pole. If specific surface area becomes large, since bulk density will become small and shaping will become difficult, it is good to consider as the range of $3.5\text{-}25\text{m}^2/\text{g}$ preferably.

[0010] Although particle size can be made small and specific surface area can also be enlarged by mechanical grinding, in that case, a strain arises in a crystal, and it becomes the cause of reducing a degree of sintering, and is not so desirable. Moreover, at the time of processing by the ball mill, it also becomes the cause of the purity fall by impurity mixing by such mechanical process -- there is mixing of a ball fragment. As for the magnitude of the microcrystal which constitutes a particle, it is desirable that it is 600A or less. It is because a degree of sintering falls, and also there will be no distortion in a crystal and it will become difficult to obtain powder with a small particle size with sufficient dispersibility, if it is larger than this to make magnitude of microcrystal into 600A or less. The magnitude of the microcrystal of the alumina used as a raw material, the configuration of precipitate, particle diameter, and calcining temperature can adjust the magnitude of microcrystal.

[0011] the structure which the particle (primary particle) was a particle constituted by the set of a detailed single crystal (microcrystal), and had a radius of circle without an angle in the front face as a configuration in order to acquire a precise Plastic solid by press forming etc. -- the shape of spherical or a pseudosphere is desirable. It is because the angle between particles is caught in case it is restoration, when an angle is shown in a particle front face, and slipping worsens. The configuration of a particle is fundamentally prescribed by the configuration of the alumina which becomes the original nucleus. As rare earth elements which generate rare earth and an aluminum garnet, there are Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, and if it is a kind of these rare earth, or two sorts or more of mixture, a garnet phase exists as a stabilization phase. However, a garnet phase is obtained even if it carries out the little permutation of some of these elements by other 3A group elements (rare earth elements containing Y). whenever [permutation / of 3A group element to permute] is made into less than [of the above-mentioned rare earth elements which generate a garnet / 20 mol %]. When whenever [permutation] is enlarged more than this, it becomes impossible to generate a garnet phase. In addition, in Al-XBX in claim 4, when A-B is two or more sorts, X thru/or 1-X are considered with the total quantity.

[0012] The impalpable powder by this invention is manufactured by the following approaches. The alumina and rare earth salt to be used are blended so that it may become the above-mentioned presentation, and a rare earth mineral-acid salt water solution is made to suspend an alumina first. Although the crystal phase of an alumina does not ask, preferably, its particle diameter is small and it uses a gamma alumina with a large specific surface area. The precipitant to rare earth is added to the solution which made rare earth mineral-acid salt water solutions, such as a nitrate and a hydrochloride, suspend an alumina, and coating of rare earth is made to form in an alumina. it comes out and the precipitant which reacts with R (rare earth elements containing Y), and generates insoluble precipitate in water as a precipitant, for example, ammonia, an ammonium carbonate, an ammonium hydrogencarbonate, oxalic acid, a urea, and the homogeneous precipitation method that used disassembly of a urea preferably are performed that what is necessary is just to be. the homogeneous precipitation method using disassembly of a urea -- a urea -- the mol of R -- the amount of six to 20 times of a number -- desirable -- eight to 16 time *****, and 70-100 degree-Cx 2 - 12 hours -- desirable -- 80-100degree-Cx -- it carries out by heating for 2 to 6 hours. 800-1500degree-Cx after filtering and washing precipitate of

the produced rare earth aluminum multiple oxide -- the impalpable powder which has the garnet structure which consists of a single phase can be obtained for 1 to 8 hours by calcinating preferably in 1000-1450 degree-Cx 2 - 6 hours (calcining). It depends for the grain size of the rare earth aluminum multiple oxide obtained, and the grain size of the garnet impalpable powder of this invention calcined and obtained on the grain size and particle size distribution of the alumina used with particle size distribution greatly. Moreover, since the magnitude of microcrystal becomes so large that it puts to an elevated temperature, it is important for it that the particle size of the multiple oxide of a garnet phase precursor is small and that it is the structure where microcrystal cannot grow easily.

[0013] Therefore, as an alumina, specific surface area is more than 20m²/g, it is desirable to use what has sharp particle size distribution, and, as for the ease of carrying out of filtration after precipitate generation to specific surface area, it is still more desirable that it is below 300m²/g. The alumina particle made to suspend is a small particle of microcrystal from the first, and after adding a precipitant, coating of rare earth is performed. In order that a particle may grow by making a minute alumina into a frame in the case of calcining, condensation of a particle is barred, even if it calcines precipitate of the garnet presentation acquired by this approach at an elevated temperature that it should make a single phase, its specific surface area is large and it can keep large surface energy important for making sintering after shaping easy.

[0014] In this invention, although this particle is sintered, the compound of Mg, Si, and calcium acts effectively as an assistant. When making an assistant contain, a fine-particles particle can be made to contain and diffuse an assistant by introduced and calcining an assistant even before the process which calcines from the process which makes precipitate generate. As a gestalt at the time of addition, salts, such as an oxide, a halogenide (a fluoride, chloride), and a nitrate, acetate, etc. are mentioned. As those addition approaches, there are an approach of mixing with the raw material powder for calcining with a ball mill etc. and an approach which add in the solution for precipitate and powder is made to contain from the beginning.

[0015] By the specific gravity difference, coherent difference, etc., mixing to homogeneity may become difficult and the approach of mixing with a ball mill etc. may take several hours at mixing to it. on the other hand, the powder is made to sinter when contained from the beginning to powder -- sufficient -- there is an advantage whose workability improves. As for the addition of an assistant, it is preferably desirable to introduce into impalpable powder in 50-5000 ppm 10-10000 ppm. Since the inclination for this assistant not to be distributed over the whole but for effectiveness to fade becomes remarkable, and compounds other than the phase made into the purpose may be made to generate when few [it separates from the numeric value of this addition, and] when many, it is not [both] desirable. Furthermore, in this invention, fabrication of the above-mentioned rare earth and aluminum garnet impalpable powder can be carried out, it can be sintered, and a sintered compact can be obtained. although temperature and time amount are chosen so that sintering temperature may serve as a desired sintered compact -- 1500-1850degree-Cx -- it is good to make it sinter preferably in 1600-1800 degree-Cx 2 - 6 hours for 2 to 10 hours.

[0016]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. Gamma alumina 25.5g (0.25 mols) which is 99.99% [of [example 1] purity] and specific-surface-area 145m²/g was suspended in 10l. of 0.03 mols [/l.] nitric-acid yttrium solutions of 99.99% of purity. The precipitate in which the yttrium basicity carbonate adhered to the alumina front face was obtained by adding 144g of ureas to this, and heating in 80 degree-Cx 120 minutes. After filtering, washing and drying this, it calcined in 1250 degree-Cx 6-hour atmospheric-air

ambient atmosphere, and 56.5g yttrium aluminum garnet (YAG) powder was obtained.

[0017] This powder had the particle size distribution shown in Table 1 when it measures using the micro truck SPA mold (trade name) by Nikkiso Co., Ltd., and specific surface area was 5.1m²/g. Moreover, the primary particle was carrying out the configuration which wore the radius of circle without an angle as the microphotography of drawing 1 showed it. When measured with the X-ray diffraction method, it turned out that it is YAG single phase. It was 546A when the magnitude of microcrystal was calculated using the Wilson method. Specific surface area was measured using the flow SOBuby Shimadzu Corp. 2300 mold (trade name). In addition, the description of the particle in the example and the example of a comparison described below is combined, and is shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

[0019] water-soluble cellulose ether (Shin-Etsu Chemical [Co., Ltd.] product name: METOROZU) was mixed 1% of the weight to these fine particles, and when the Plastic solid was created by the die press by the pressure of 98.07MPa (1000 kgf/cm²) and it was made to sinter on the conditions of 1650 degree-Cx 2 hours by the atmospheric-air ambient atmosphere, it had sintered to 99.4% of 2 the theoretical density of 4.55g/cm of YAG, and had translucency.

[0020] The precipitate which Yb is used as [example 2] rare earth, and also is set to Yb:aluminum=3:5 (mole ratio) like an example 1 was compounded, and the ytterbium aluminum garnet was manufactured. Also in the degree of sintering (sintered density), the result equivalent to YAG of an example 1 was obtained.

[0021] The precipitate which Er is used as [example 3] rare earth, and also is set to Er:aluminum=3:5 (mole ratio) like an example 1 was compounded, and the erbium aluminum garnet was manufactured. Also in the degree of sintering, the result equivalent to YAG of an example 1 was obtained.

[0022] The yttrium aluminum garnet which Y and Nd are used as [example 4] rare earth so that it may be set to Y:Nd=14:1 (mole ratio), A=Y, B=Nd, and 3X=0.2, and also is expressed with the empirical formula of Y_{2.8}Nd_{0.2}aluminum 5012 like an example 1 and which doped neodymium was manufactured. Also in the degree of sintering, the result equivalent to YAG of an example 1 was obtained.

[0023] To the YAG powder obtained in the [example 5] example 1, 100 ppm of CaO(s) were added as sintering acid before calcining. When this powder was made to sinter like an example 1, the sintered compact consistency after sintering at 1650 degrees C reached 100% of theoretical density.

[0024] 5l. of nitric-acid yttrium water solutions with a concentration of 0.06 mols [/l.] and 5l. of aluminum-sulfate water solutions with a concentration of 0.05 mols [/l.] were mixed, 384g of ureas was added, and it heated for 80 degree-Cx 2 hours, and after filter and wash [make generate and] the coprecipitation Mr. object of aluminum and an yttrium and dry it, it calcined in 1250-degree-C atmospheric-air ambient atmosphere, and yttrium aluminum garnet (YAG) powder was obtained, so that it might become a [example 1 of comparison] YAG presentation. When this powder was measured like the approach of an example 1, it is physical properties as shown in Table 1, and it

turned out that particle size is large and the width of face of particle size distribution is also large. Moreover, the primary particle was carrying out the configuration with many angles as the microphotography of drawing 2 showed it. Water-soluble cellulose ether (above) was mixed 1% of the weight to these fine particles, the Plastic solid was produced by the die press by the pressure of 98.07MPa (1000 kgf/cm²), and when it was made to sinter on 1650-degree C conditions by the atmospheric-air ambient atmosphere, sintered density went up only to 86.8% of the theoretical density of YAG.

[0025] A total of 100g weighing capacity of the alumina (average grain-size [of 0.32 micrometers] and specific-surface-area 12.1m²/g) of 99.99% of the [example 2 of comparison] purity and the yttria (average grain-size [of 1.1 micrometers] and specific-surface-area 30.6m²/g) was carried out so that it might become a YAG presentation, 100ml isopropyl alcohol was added, it mixed with the ball mill using 200g alumina balls, this was dried, and it calcined at 1500 degrees C. when particle size distribution were measured, it turned out that it is powder with very large dispersion in grain size.

[0026] when measured with the X-ray diffraction method, even if the phase of an others and perovskite phase and raw material fine particles was intermingled and it raised temperature to 1500 degrees C, it turned out that calcining is not enough. [phase / YAG] Moreover, it was 656A when the magnitude of microcrystal was calculated using the wilson method. when this powder was made to sinter like an example 1, the sintered compact consistency after sintering at 1650 degrees C went up only to 76.8%.

[0027]
[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, rare earth and an aluminum garnet roundish mean particle diameter D50 is 1.8 micrometers or less above 3.5m²/g, and wore the form of a primary particle as [whose difference of particle size (D90) and 10% particle size (D10) is 10.0 micrometers or less] and where particle size distribution were narrow, 90% have high productivity, and specific surface area is excellent in restoration nature, and it is single phase, and sintering activity is high. Therefore, if it fabricates and sinters using this rare earth and aluminum garnet impalpable powder, a sintered compact with high sintered density can be obtained on mild conditions.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the microstructure photograph in which the particle condition of ** and YAG obtained in the example 1 of this invention is shown.

[Drawing 2] It is the microstructure photograph in which the particle condition of YAG obtained in ** and the example 1 of a comparison is shown.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.